

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#)☐ [Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jul 31, 2002

PUB-NO: JP02002212775A

DOCUMENT-IDENTIFIER: [JP 2002212775 A](#)

TITLE: Ni ELECTROPLATING METHOD FOR RARE EARTH BASED PERMANENT MAGNET

PUBN-DATE: July 31, 2002

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OSHIMA, KAZUhide

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

APPL-NO: JP2001013288

APPL-DATE: January 22, 2001

INT-CL (IPC): C25D 3/12; C25D 7/00; H01F 41/02

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Ni electroplating method for forming an Ni plating film which has excellent uniform electrodepositing properties, densiness and appearance on the surface of a rare earth based magnet by using an Ni plating solution having a new composition.

SOLUTION: In the Ni electroplating method for a rare earth based permanent magnet, an Ni plating film is formed on the surface of a magnet by using a plating solution. The plating solution contains Ni ions and chlorine ions by the contents which control the weight ratio of the Ni ion concentration to the chlorine ion concentration (Ni<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to 0.19 to 11.4 and, as a buffering agent, at least one kind selected from succinic acid, malonic acid, citric acid, malic acid, acetic acid and the salts thereof by 0.03 to 1.0 mol/l and boric acid by 0 to 15 g/l are used.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

☐

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jul 31, 2002

DERWENT-ACC-NO: 2003-021841

DERWENT-WEEK: 200302

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nickel plating of rare-earth group permanent magnet, involves setting nickel ion concentration in nickel plating film with respect to chloride ion concentration

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

SUMS

PRIORITY-DATA: 2001JP-0013288 (January 22, 2001)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 2002212775 A</a>	July 31, 2002		007	C25D003/12

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2002212775A	January 22, 2001	2001JP-0013288	

INT-CL (IPC): C25D 3/12; C25D 7/00; H01F 41/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002212775A

## BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A nickel plating film containing nickel ions, chlorine ions, and an acid such as succinic acid, malonic acid, boric acid, citric acid, maleic acid or acetic acid having 0.03-1.0 mol/l, and their salts of 0-15 g/l, is formed on the surface of a permanent magnet. The nickel ion concentration w.r.t the chloride ion concentration is set to 0.19-11.4 weight ratio.

USE - For providing a nickel plating film on the surface of a rare-earth group permanent magnet, such as a R-Fe-B group permanent magnet.

ADVANTAGE - By setting the nickel ion concentration w.r.t the chloride ion concentration, the precipitation of nickel on the magnet surface is prevented, providing the magnet with good characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NICKEL PLATE RARE EARTH GROUP PERMANENT MAGNET SET NICKEL ION

CONCENTRATE NICKEL PLATE FILM RESPECT CHLORIDE ION CONCENTRATE

DERWENT-CLASS: L03 M11 V02 X12

CPI-CODES: L03-B02A5; M11-A02;

EPI-CODES: V02-H03; V02-H04; X12-C01D1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-005546

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-017037

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-212775

(P2002-212775A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テームコード(参考)	
C 2 5 D	3/12	C 2 5 D	3/12	4 K 0 2 3
	7/00		7/00	K 4 K 0 2 4
H 0 1 F	41/02	H 0 1 F	41/02	G 5 E 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-13288(P2001-13288)

(22)出願日 平成13年1月22日(2001.1.22)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 大島 一英

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

Fターム(参考) 4K023 AA12 BA08 BA07 BA08 BA15

BA21 CA09 CB03 DA02 DA03

DA06 DA07 DA08 DA11

4K024 AA03 BA01 BB14 CA01 CA02

CA03 CA04 CA06 CA07

5B062 CD04 CG07

(54)【発明の名称】 希土類系永久磁石の電気Niめっき方法

## (57)【要約】

【課題】 新規な組成のNiめっき液を使用して希土類系磁石の表面に均一電着性や緻密性や外観などに優れたNiめっき被膜を形成するための電気Niめっき方法を提供すること。

【解決手段】 希土類系永久磁石の電気Niめっき方法において、Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比( $Ni^{2+}/Cl^-$ )が0.19~11.4になるような含量でのNiイオンと塩素イオン、緩衝剤としてコハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を0.03mol/l~1.0mol/l、ホウ酸を0~15g/l、含むめっき液を使用して磁石表面にNiめっき被膜を形成することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類系永久磁石の電気Niめっき方法において、Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比( $Ni^{2+}/Cl^{-}$ )が0.19~11.4になるような含量でのNiイオンと塩素イオン、緩衝剤としてコハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を0.03mol/l~1.0mol/l、ホウ酸を0~15g/l、含むめっき液を使用して磁石表面にNiめっき被膜を形成することを特徴とする電気Niめっき方法。

【請求項2】 前記めっき液がNiイオンを15g/l~80g/l、塩素イオンを7g/l~80g/l含むことを特徴とする請求項1記載の電気Niめっき方法。

【請求項3】 前記めっき液がホウ酸を0~10g/l含むことを特徴とする請求項1または2記載の電気Niめっき方法。

【請求項4】 磁石表面に多層めっき被膜層を形成するに際しての第2層目以降にNiめっき被膜を形成するための電気Niめっきであることを特徴とする請求項3記載の電気Niめっき方法。

【請求項5】 磁石表面に直接Niめっき被膜を形成するに際しての前記めっき液のNiイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比が0.19~4.0であることを特徴とする請求項1記載の電気Niめっき方法。

【請求項6】 パルス電解を行いながら電気Niめっきを行うことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の電気Niめっき方法。

【請求項7】 希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の電気Niめっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な組成のNiめっき液を使用して希土類系磁石の表面に均一電着性や緻密性や外観などに優れたNiめっき被膜を形成するための電気Niめっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 Nd-Fe-B系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石などの希土類系永久磁石は、高い磁気特性を有しているが、大気中で酸化腐食されやすい金属種（特にR）を含むので、表面処理を行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの影響によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁気特性の劣化やばらつきを招くことになる。さらに、磁気回路などの装置に組み込んだ磁石に錆が発生した場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。従って、これらの問題点を回避するために、従来から、該磁石に要求される耐食性を付与すべく電気Niめっきにより、耐食性被膜としてのNiめっき被膜をその表面に形成することが行われている。希土類系永久磁石

の電気Niめっきにおいては、例えば、特開平6-13218号公報に記載されているめっき液のように、ホウ酸を含んだめっき液が広く採用されている。ホウ酸含有Niめっき液は、ホウ酸が優れた緩衝作用を有しており、希土類系永久磁石のめっき処理に適したpH（概ね4~8）環境を容易に作り出すことができることや、該めっき液を使用して形成されるNiめっき被膜が均一電着性や緻密性や外観などに優れることから、希土類系永久磁石の表面にNiめっき被膜を形成するためのめっき液として最良とされており、また、電流効率や操作性に優れること、薬液コストが低いことといったような利点も有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、ホウ酸含有Niめっき液において、ホウ酸の作用を如何なく発揮させるためには、一般的にはホウ酸をめっき液中に30g/l程度含ませることが必要とされている。前記公報に記載されたNiめっき液はホウ酸の含有量が比較的少ないが、それでも実施例に記載されためっき液でホウ酸の含有量が最も少ないものでもその含有量は15g/lである。環境問題への対応が不可欠な近年においては、水質汚濁を防止するためにもめっき液の排水問題への対応が重要課題となっており、ホウ酸含有Niめっき液についても、環境に好ましいとはいえないホウ酸の含有量を低減化させる必要がある。一方、希土類系永久磁石表面に直接Niめっき被膜を形成する場合、特に、バレル式電気めっきを行う場合、全ての磁石に均一に通電されるまでにNiが置換析出することがある。表面にNiが置換析出した磁石に電気Niめっきを行っても、形成されるNiめっき被膜は均一電着性に劣り、結果として磁石の耐食性に影響を及ぼすことになる。従って、Niめっき被膜形成の効率は維持しつつもめっき液に含まれるNiイオン濃度はできるだけ低減化させる必要がある。そこで本発明は、新規な組成のNiめっき液を使用して希土類系磁石の表面に均一電着性や緻密性や外観などに優れたNiめっき被膜を形成するための電気Niめっき方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の点に鑑み種々の検討を行った結果、Niめっき液に含まれるNiイオン濃度と塩素イオン濃度の重量比、ホウ酸に代わる緩衝剤の使用とその含有量を調整することにより、Niめっき液中のホウ酸の含有量を低減させても、従来量のホウ酸を含有するNiめっき液を使用して形成されるNiめっき被膜が有する均一電着性や緻密性や外観などの優れた特性を維持したNiめっき被膜を形成することができることやNiの置換析出を抑制して均一電着性に優れたNiめっき被膜を形成することができることを知見した。

【0005】 本発明は、上記の知見に基づいてなされた

ものであり、本発明の電気Niめっき方法は、請求項1記載の通り、希土類系永久磁石の電気Niめっき方法において、Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比( $Ni^{2+}/Cl^{-}$ )が0.19~11.4になるような含量でのNiイオンと塩素イオン、緩衝剤としてコハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を0.03mol/l~1.0mol/l、ホウ酸を0~15g/l、含むめっき液を使用して磁石表面にNiめっき被膜を形成することを特徴とする。また、請求項2記載の電気Niめっき方法は、請求項1記載の電気Niめっき方法において、前記めっき液がNiイオンを15g/l~80g/l、塩素イオンを7g/l~80g/l含むことを特徴とする。また、請求項3記載の電気Niめっき方法は、請求項1または2記載の電気Niめっき方法において、前記めっき液がホウ酸を0~10g/l含むことを特徴とする。また、請求項4記載の電気Niめっき方法は、請求項3記載の電気Niめっき方法において、磁石表面に多層めっき被膜層を形成するに際しての第2層目以降にNiめっき被膜を形成するための電気Niめっきであることの特徴とする。また、請求項5記載の電気Niめっき方法は、請求項1記載の電気Niめっき方法において、磁石表面に直接Niめっき被膜を形成するに際しての前記めっき液のNiイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比が0.19~4.0であることを特徴とする。また、請求項6記載の電気Niめっき方法は、請求項1乃至5のいずれかに記載の電気Niめっき方法において、パルス電解を行いながら電気Niめっきを行うことを特徴とする。また、請求項7記載の電気Niめっき方法は、請求項1乃至6のいずれかに記載の電気Niめっき方法において、希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の電気Niめっき方法は、希土類系永久磁石の電気Niめっき方法において、Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比( $Ni^{2+}/Cl^{-}$ )が0.19~11.4になるような含量でのNiイオンと塩素イオン、緩衝剤としてコハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を0.03mol/l~1.0mol/l、ホウ酸を0~15g/l、含むめっき液を使用して磁石表面にNiめっき被膜を形成することを特徴とするものである。

【0007】本発明の電気Niめっき方法において使用されるNiめっき液には、Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比( $Ni^{2+}/Cl^{-}$ )が0.19~11.4になるようにNiイオンと塩素イオンを含ませる。Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比が0.19よりも小さい場合、磁石表面に塩素イオンが残留したり、形成されるNiめっき被膜の内部応力が高く

なりすぎるなどの問題が生じる恐れがあり、11.4よりも大きい場合、Niめっき液の電気伝導度に影響を及ぼす恐れがある。このような重量比に調整するためには、例えば、めっき液中にNiイオンを15g/l~80g/l、塩素イオンを7g/l~80g/l含ませればよい。なお、Niイオンの供給源としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケルなどがある。また、塩素イオンの供給源としては、前記の塩化ニッケルの他、塩化アンモニウムや塩化ナトリウムなどがある。

【0008】緩衝剤としてはコハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を0.03mol/l~1.0mol/l含ませる。これらの緩衝剤の含有量が0.03mol/lよりも少ない場合、緩衝作用が十分に発揮されない恐れがあり、1.0mol/lよりも多い場合、Niめっき液の長期安定性に影響を及ぼす恐れがある。磁石表面に直接Niめっき被膜を形成する場合には緩衝剤は0.2mol/l~1.0mol/l含ませることがNiの置換析出を極力抑制する観点から望ましい。緩衝剤の中ではクエン酸およびその塩が形成されるNiめっき被膜の緻密性の点において望ましい。なお、コハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、ニッケル塩などがある。

【0009】Niめっき液に含まれるNiイオン濃度と塩素イオン濃度の重量比、ホウ酸に代わる緩衝剤の使用とその含有量を上記のように調整することにより、Niめっき液中のホウ酸の含有量を15g/l以下としても、従来量のホウ酸を含有するめっき液を使用して形成されるNiめっき被膜が有する均一電着性や緻密性や外観などの優れた特性を維持したNiめっき被膜を形成することができる。

【0010】希土類系永久磁石表面に直接Niめっき被膜を形成する場合、高い電流効率を確保して迅速にNiめっき被膜を形成することが肝要であることから、Niめっき液中にはホウ酸を最大15g/lの範囲内で含ませることが望ましいが、本発明の電気Niめっき方法において、特に、Niめっき液中のホウ酸の含有量が10g/l以下の場合、即ち、究極的にはめっき液中にホウ酸を含まない場合でも優れた特性を有するNiめっき被膜を形成することができることは、めっき液の排水問題への対応において非常に望ましいことであり、磁石表面に多層めっき被膜層を形成するに際しての第2層目以降にNiめっき被膜を形成する場合に効果を発揮する。

【0011】また、希土類系永久磁石表面に直接Niめっき被膜を形成するに際してのNiめっき液のNiイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比を0.19~4.0に調整することにより、Niの置換析出を抑制して均一電着性に優れたNiめっき被膜を形成することが

できる。

【0012】Niめっき液のpHは4～8に調整することが望ましい。pH調整剤は、例えば、炭酸ニッケルや硫酸など、めっき液の成分に応じた公知のものを使用すればよい。また、Niめっき液には優れた外観を有するNiめっき被膜を形成するためや、電子部品への適用時に要求される清浄性や接着性などを満たすために、ラウリル硫酸ナトリウム、2-ブチン1,4-ジオール、ベンゼンスルホン酸、プロパギルアルコール、クマリンなどの光沢剤のような各種自体公知の有機添加剤や無機添加剤を添加してもよい。また、導電補助剤として、硫酸ナトリウムや塩化アンモニウムなどを添加してもよい。

【0013】本発明においては、電気Niめっきを行うに際してのめっき浴の液温は30℃～70℃に調整することが望ましい。

【0014】本発明においては、パルス電解を行いながら電気Niめっきを行うことが望ましい。本発明におけるNiめっき液を使用してパルス電解を行いながら電気Niめっきを行うことにより、金属結晶の微細緻密化や形成されるNiめっき被膜の密着性向上などの効果が得られる。パルス電解条件としては、パルス周期が2msc～100msc、Tonが1msc～95msc、ToFFが1msc～95msc、ピーク電流密度I<sub>p</sub>が0.2A/dm<sup>2</sup>～100A/dm<sup>2</sup>なる条件が挙げられる。

【0015】本発明の電気Niめっき方法で形成されるNiめっき被膜の膜厚は、希土類系永久磁石表面にこのNiめっき被膜のみを形成する場合は5μm～30μmが望ましく、磁石表面に多層めっき被膜層を形成するに際しての第1層目にこのNiめっき被膜を形成する場合は0.2μm～10μmが望ましく、第2層目以降にこのNiめっき被膜を形成する場合は1μm～30μmが望ましい。磁石表面に多層めっき被膜層を形成するに際しての第2層目以降にこのNiめっき被膜を形成する場合、第1層目にはNiめっき被膜の他、Cuめっき被膜やSnめっき被膜やZnめっき被膜などの異なる金属めっき被膜を公知の成膜法にて形成してもよい。また、本発明の電気Niめっき方法で形成されるNiめっき被膜の上に、異なる金属めっき被膜を形成してもよいし、化成処理被膜などの別種の被膜を形成してもよい。

【0016】本発明に適用される希土類系永久磁石の内、R-Fe-B系永久磁石における希土類元素(R)は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタルやジウムなど)を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、

Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種を添加することで、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化を図ることが可能となる。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができる。

【0017】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載に何ら限定されるものではない。

【0018】実施例1：粉末冶金法により作製した15Nd-1Dy-7B-77Fe(原子%)の組成をもつ焼結体をアルゴン雰囲気中600℃で2時間時効処理を施し、厚さ3mm、幅12mm、長さ30mmの平板状に加工し、さらにバレル面取り加工を行って得られた焼結磁石を希硝酸で酸洗清浄化した。この磁石に対し、硫酸ニッケル・6水和物と塩化ニッケル・6水和物と塩化アンモニウム(めっき液7についてはさらに塩化ナトリウムを使用)で表1に示した各種の濃度に調整したNiイオンと塩素イオン、緩衝剤としてクエン酸ナトリウム・2水和物147g/l(0.5mol/l)、ホウ酸8g/l、添加剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.02g/lと2-ブチン1,4-ジオール0.5g/lを含み、pHを塩基性炭酸ニッケルを添加することにより5に調整した7種類のNiめっき液を使用し、めっき浴の液温50℃、電流密度2A/dm<sup>2</sup>、陽極としてNi板という電気Niめっき条件にて、膜厚が10μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されたNiめっき被膜の性能を表1に示す。

【0019】表1における被膜健全性の評価はめっき被膜の緻密性及び耐食性促進評価(発色反応試験)により行った。評価方法を簡単に説明すると以下の通りである。フェリシアン化カリウム3g/l、エタノール100ml/lおよび塩酸にてpH2に調整した試験液にめっき磁石サンプルを常温で浸漬して60分間観察した。磁石素材に腐食が至ったり被膜欠陥(ピンホールなど)が存在する場合には青色斑点が発生するので、30分浸漬後も青色斑点の発生がない場合は◎、浸漬後20～30分で青色斑点が発生した場合は○、浸漬後10分～20分で青色斑点が発生した場合は△、浸漬後10分未満で青色斑点が発生した場合は×と評価した。

【0020】表1におけるめっき付廻り性の評価は同一めっき磁石サンプルの平面部の10箇所観察によるめっき付着量(膜厚)のバラツキについて、バラツキが±10%以内の場合は○、バラツキが±10%～20%の場合は△、バラツキが±20%を超える場合は×と評価することで行った。

【0021】

【表1】

	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被膜健全性	めっき付着性	備考
めっき液1	15	85	0.18	×	○	比較例
2	15	70	0.21	○	○	本発明例
3	52	20	2.6	○	○	本発明例
4	60	20	3.0	○	○	本発明例
5	75	20	3.8	○	○	本発明例
6	50	6	8.3	○	△	本発明例
7	75	5	15.0	○	×	比較例

【0022】表1から明らかなように、Niめっき液におけるNiイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比(Ni<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>)を所定の重量比に調整することで、ホウ酸の含有量を従来のホウ酸含Niめっき液の含有量より大幅に低減させても優れた特性のNiめっき被膜を形成することができることがわかった(めっき液2～めっき液6)。

【0023】実施例2：実施例1と同様の方法で得られた焼結磁石を希釈硝酸で酸洗浄化した。この磁石に対し、硫酸ニッケル・6水和物と塩化ニッケル・6水和物と塩化アンモニウムで表2に示した各種の濃度に調整したNiイオンと塩素イオン、表2に示した各種の濃度に調整した緩衝剤、ホウ酸8g/l、添加剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.02g/lと2-ブチン1,4-ジオール0.5g/lと1,3,6ナフタレントリスルホン酸ナトリウム2.0g/lを含み、pHを塩基性炭\*

\*酸ニッケルを添加することにより6に調整した11種類のNiめっき液を使用し、めっき浴の液温50℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>、陽極としてNi板という電気Niめっき条件にて、膜厚が10μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。形成されたNiめっき被膜の性能を表2に示す。

【0024】表2における被膜健全性の評価は実施例1と同様にして行った。耐食性の評価はプレッシャークー試験により行った。評価方法を簡単に説明すると以下の通りである。めっき磁石サンプルを125℃、85%RH、2気圧の環境下に200時間放置し、赤錆やフクレが発生しない場合は○、わずかな赤錆やフクレが発生した場合は△、赤錆やフクレが多数発生した場合は×と評価した。

【0025】

【表2】

	緩衝剤	緩衝剤含有量 g/mol/l	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被膜健全性	耐食性	備考
めっき液1	クエン酸ナトリウム・2水和物	90(0.02)	52	15	3.5	×	×	比較例
2	クエン酸ナトリウム・2水和物	90(0.02)	52	15	3.5	○	○	本発明例
3	クエン酸ナトリウム・2水和物	130(0.04)	52	15	3.5	○	○	本発明例
4	クエン酸ナトリウム・2水和物	113(0.03)	50	15	4.0	○	○	本発明例
5	クエン酸ナトリウム・2水和物	40(0.15)	30	20	1.5	○	○	本発明例
6	クエン酸ナトリウム・2水和物	8(0.1)	52	20	2.6	○	○	本発明例
7	クエン酸ナトリウム・2水和物	25(0.1)	50	15	4.0	○	○	本発明例
8	クエン酸ナトリウム・2水和物	27(0.02)	55	20	2.8	○	○	本発明例
9	クエン酸ナトリウム・2水和物	20(0.02)	40	70	0.6	○	○	本発明例
10	クエン酸ナトリウム・2水和物 +クエン酸アンモニウム	115(0.02) +40(0.02)	50	20	2.5	○	○	本発明例
11	クエン酸ナトリウム・2水和物 +クエン酸アンモニウム	115(0.02) +47(0.1)	55	20	2.8	○	○	本発明例

【0026】表2から明らかなように、ホウ酸に代わるクエン酸などの緩衝剤の含有量を0.03mol/l以上に調整することで、ホウ酸の含有量を従来のホウ酸含Niめっき液の含有量より大幅に低減させても優れた特性のNiめっき被膜を形成することができることがわかった(めっき液2～めっき液11)。

【0027】実施例3：実施例1と同様の方法で得られた焼結磁石を希釈硝酸で酸洗浄化した。この磁石に対し、実施例1のNiめっき液4を使用し、実施例1と同様の電気Niめっき条件にて、膜厚が3μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。次に、硫酸ニッケル・6水和物と塩化ニッケル・6水和物と塩化アンモニウムで表3に示した各種の濃度に調整したNiイオンと塩素イ

オン、表3に示した各種の濃度に調整した緩衝剤、添加剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.02g/lと2-ブチン1,4-ジオール0.5g/lを含み、pHを塩基性炭酸ニッケルを添加することにより5に調整した5種類のNiめっき液を使用し、実施例1と同様の電気Niめっき条件にて、第2層Niめっき被膜として膜厚が15μmの被膜を第1層Niめっき被膜表面に形成した。形成されたNiめっき被膜の性能を表3に示す。

【0028】表3における被膜健全性の評価は実施例1と同様にして行った。耐食性の評価は実施例2と同様にして行った。めっき密着性の評価はめっき磁石サンプルにエポキシ系樹脂(SW2214：住友3M製の熱硬化型エポキシ系接着剤で塗布接着後120℃、60分て加



熱硬化)を塗布して銅製治具と接着した後、180度剪断圧縮試験にて破壊強度(めっき剥離強度)を測定し、接着強度が400kg/cm<sup>2</sup>以上の場合は○、接着強度が300kg/cm<sup>2</sup>～400kg/cm<sup>2</sup>の場合は\*

\*△、接着強度が300kg/cm<sup>2</sup>未満の場合は×と評価することで行った。

【0029】

【表3】

	緩衝剤	緩衝剤含有量 g/mol/l	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被膜健全性	耐食性	めっき密着性	備考
Niめっき液1	クエン酸ナトリウム・6水和物	400(1.0)	30	20	1.5	○	○	○	本発明例
# 2	リンゴ酸	130(1)	65	20	3.3	○	○	○	本発明例
# 3	クエン酸ナトリウム・2水和物	330(1)	52	15	3.5	○	○	○	本発明例
# 4	クエン酸アンモニウム	450(2)	60	15	4.0	○	○	○	本発明例
# 5	"	450(2)	70	6	14.0	△	△	○	比較例

【0030】表3から明らかなように、Niめっき液にホウ酸を含ませなくても、Niめっき液におけるNiイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比(Ni<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>)を所定の重量比に調整し、ホウ酸に代わるクエン酸などの緩衝剤の含有量を調整することで、優れた特性のNiめっき被膜を形成することができることがわかった(めっき液1～めっき液4)。

【0031】実施例4：実施例1と同様の方法で得られた焼結磁石を希釈硝酸で酸洗浄化した。この磁石に対し、自体公知のアルカリ浴Cuめっきを行って膜厚が3μmのCuめっき被膜を磁石表面に形成した。次に、硫酸ニッケル・6水和物と塩化ニッケル・6水和物と塩化アンモニウムで表4に示した各種の濃度に調整したNiイオンと塩素イオン、表4に示した各種の濃度に調整した緩衝剤、ホウ酸8g/l、添加剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.02g/lと2-ブチン1,4-ジオール0.5g/lを含み、pHを塩基性炭酸ニッケルを添加することにより4に調整した5種類のNiめっき液を使用し、実施例1と同様の電気Niめっき条件にて、第※

※2層Niめっき被膜として膜厚が10μmの被膜を第1層Cuめっき被膜表面に形成した。最後に、硫酸ニッケル・6水和物200g/l、塩化ニッケル・6水和物40g/l、塩化アンモニウム10g/l(Niイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比は4.5)、クエン酸2アンモニウム45g/l(0.2mol/l)、添加剤としてベンゼンスルホン酸1g/lとプロパギルアルコール0.5g/lを含み、pHを塩基性炭酸ニッケルを添加することにより4に調整したNiめっき液を使用し、めっき浴の液温50℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>、陽極としてNi板という電気Niめっき条件にて、第3層Niめっき被膜として膜厚が2μmのNiめっき被膜を第2層Niめっき被膜表面に形成した。形成されたNiめっき被膜の性能を表4に示す。なお、表4における被膜健全性の評価は実施例1と同様にして行った。耐食性の評価は実施例2と同様にして行った。

【0032】

【表4】

	緩衝剤	緩衝剤含有量 g/mol/l	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被膜健全性	耐食性	備考
Niめっき液1	クエン酸アンモニウム	450(2)	20	120	0.17	△	△	比較例
# 2	クエン酸ナトリウム・6水和物	400(1.0)	30	20	1.5	○	○	本発明例
# 3	リンゴ酸	130(1)	60	20	3.0	○	○	本発明例
# 4	クエン酸ナトリウム・2水和物	330(1)	52	15	3.5	○	○	本発明例
# 5	クエン酸アンモニウム	450(2)	60	15	4.0	○	○	本発明例

【0033】表4から明らかなように、Niめっき液におけるNiイオン濃度の塩素イオン濃度に対する重量比(Ni<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>)を所定の重量比に調整し、ホウ酸に代わるクエン酸などの緩衝剤の含有量を調整することで、優れた特性のNiめっき被膜を形成することができることがわかった(めっき液2～めっき液5)。

【0034】実施例5：実施例1と同様の方法で得られた焼結磁石を希釈硝酸で酸洗浄化した。この磁石に対し、硫酸ニッケル・6水和物と塩化ニッケル・6水和物と塩化アンモニウムで表5に示した各種の濃度に調整したNiイオンと塩素イオン、緩衝剤としてクエン酸ナトリウム・2水和物147g/l(0.5mol/l)、ホウ酸8g/l、添加剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.02g/lと2-ブチン1,4-ジオール0.5g/lを含み、pHを塩基性炭酸ニッケルを添加すること★50

★により5に調整した各種のNiめっき液を使用し、実施例1と同様の電気Niめっき条件のもと、各種のパルス電解条件(パルス周期TとT<sub>ON</sub>とT<sub>OFF</sub>)、ピーク電流密度I<sub>p</sub>=10A/dm<sup>2</sup>にてパルス電解を行いながら、膜厚が3μmのNiめっき被膜を磁石表面に形成した。次に、実施例4の第3層Niめっき被膜を形成するためのNiめっき液を使用し、実施例4と同様の電気Niめっき条件にて、第2層Niめっき被膜として膜厚が5μmの被膜を第1層Niめっき被膜表面に形成した。形成されたNiめっき被膜の性能を表5に示す。なお、表5における被膜健全性の評価は実施例1と同様にして行った。耐食性の評価は実施例2と同様にして行った。めっき密着性の評価は実施例3と同様にして行った。

【0035】

【表5】

	パルス周波数 THZ/SEC	T <sub>ON</sub> msec	T <sub>OFF</sub> msec	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被覆耐食性	耐食性	めっき 耐食性	備考
Niめっき液1	10	7	3	80	20	2.5	◎	○	○	本発明例
# 2	10	8	4	80	20	2.5	◎	○	○	本発明例
# 3	10	8	8	80	15	3.3	◎	○	○	本発明例
# 4	20	14	8	80	18	4.0	◎	○	○	本発明例
# 5	20	14	8	80	5	12.0	△	○	○	比較例

【0036】表5から明らかなように、パルス電解を行いながら電気Niめっきを行うことにより、高電流密度（短時間）での電気Niめっきが可能となり、高い耐食性を有するNiめっき被膜を形成することができ、Niめっき被膜の膜厚の薄膜化、ひいては寸法精度の向上を図ることができることがわかった（めっき液1～めっき液4）。

【0037】

【発明の効果】本発明の電気Niめっき方法によれば、\*

\* Niめっき液に含まれるNiイオン濃度と塩素イオン濃度の重量比、ホウ酸に代わる緩衝剤の使用とその含有量を調整することにより、Niめっき液中のホウ酸の含有量を低減させても、従来量のホウ酸を含有するNiめっき液を使用して形成されるNiめっき被膜が有する均一電着性や緻密性や外観などの優れた特性を維持したNiめっき被膜を形成することができる。また、Niの置換析出を抑制して均一電着性に優れたNiめっき被膜を形成することができる。

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electric nickel plating approach for forming nickel plating coat excellent in throwing power, compactness, an appearance, etc. in the front face of a rare earth system magnet using nickel plating liquid of a new presentation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although rare earth system permanent magnets, such as a R-Fe-B system permanent magnet represent by the Nd-Fe-B system permanent magnet, have high magnetic properties, since the metal kind (especially R) which oxidation corrosion be easy to be carry out in atmospheric air be include, when it be use without perform surface treatment, under the effect of a slight acid and alkali, moisture, etc., corrosion will advance from a front face, rust will be generate, and they will cause degradation and dispersion of magnetic properties in connection with it. Furthermore, when rust is generated to the magnet built into equipments, such as a magnetic circuit, there is a possibility of rust dispersing and polluting circumference components. Therefore, in order to avoid these troubles, forming nickel plating coat as a corrosion-resistant coat in the front face is performed by electric nickel plating that the corrosion resistance required of this magnet should be given from the former. In electric nickel plating of a rare earth system permanent magnet, the plating liquid containing a boric acid is widely adopted, for example like the plating liquid indicated by JP,6-13218,A. Boric-acid content nickel plating liquid has the buffer action excellent in the boric acid. The pH (in general 4-8) environment suitable for plating processing of a rare earth system permanent magnet can be made easily. From nickel plating coat formed using this plating liquid being excellent in throwing power, compactness, an appearance, etc. It also has the advantage like considering as best as plating liquid for forming nickel plating coat in the front face of a rare earth system permanent magnet, and excelling in current efficiency or operability, and drug solution cost being low.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in boric-acid content nickel plating liquid, in order to demonstrate an operation of a boric acid without how, to include about 30 g/l of boric acids in plating liquid generally is needed. Although nickel plating liquid indicated by said official report has comparatively few contents of a boric acid, as for the content, it is 15 g/l which has the fewest content of a boric acid with the plating liquid still indicated by the example. Also in order for the correspondence to an environmental problem to prevent water pollution in indispensable recent years, the correspondence to the wastewater problem of plating liquid serves as an important problem, and it is necessary to make the content of the boric acid it cannot be told to an environment about boric-acid content nickel plating liquid that is desirable, either reduction-ize. On the other hand, when forming a direct nickel plating coat in a rare earth system permanent magnet front face and performing barrel type electroplating especially, by the time it energizes to all magnets at homogeneity, nickel may carry out a permutation deposit. Even if it performs electric nickel plating to the magnet in which nickel carried out the permutation deposit to a front face, nickel plating coat formed will be inferior to throwing power,

and will affect magnetic corrosion resistance as a result. Therefore, although the effectiveness of nickel plating coat formation is maintained, it is necessary to make nickel ion concentration contained in plating liquid reduction-size as much as possible. Then, this invention aims at offering the electric nickel plating approach for forming nickel plating coat excellent in throwing power, compactness, an appearance, etc. in the front face of a rare earth system magnet using nickel plating liquid of a new presentation.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by adjusting use and the content of the buffer replaced with the weight ratio of nickel ion concentration contained in nickel plating liquid, and chlorine ion concentration, and a boric acid as a result of performing various examination in view of the above-mentioned point Even if it reduces the content of the boric acid in nickel plating liquid A permutation deposit of nickel plating coat which maintained the outstanding properties, such as throwing power, compactness, an appearance, etc. which nickel plating coat formed using nickel plating liquid which contains the boric acid of an amount conventionally has, being formed, and nickel is controlled. The knowledge of the ability to form nickel plating coat excellent in throwing power was carried out.

[0005] This invention is made based on the above-mentioned knowledge. The electric nickel plating approach of this invention It sets to the electric nickel plating approach of a rare earth system permanent magnet a passage according to claim 1. nickel ion and a chlorine ion in a content from which the weight ratio (nickel<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration is set to 0.19-11.4, It is characterized by forming nickel plating coat in a magnet front face using the plating liquid which contains 0.03 mol/l - 1.0 mol/l and a boric acid for at least one sort chosen from a succinic acid, a malonic acid, a citric acid, a malic acid, acetic acids, and these salts as a buffer zero to 15 g/l. Moreover, the electric nickel plating approach according to claim 2 is characterized by said plating liquid containing 15 g/l - 80 g/l and a chlorine ion for nickel ion 7 g/l-80 g/l in the electric nickel plating approach according to claim 1. Moreover, the electric nickel plating approach according to claim 3 is characterized by said plating liquid containing a boric acid zero to 10 g/l in the electric nickel plating approach according to claim 1 or 2. Moreover, the electric nickel plating approach according to claim 4 is characterized by being electric nickel plating for forming nickel plating coat after the 2nd layer for forming a composite-plating coat layer in a magnet front face in the electric nickel plating approach according to claim 3. Moreover, the electric nickel plating approach according to claim 5 is characterized by the weight ratios to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration of said plating liquid for forming a direct nickel plating coat in a magnet front face being 0.19-4.0 in the electric nickel plating approach according to claim 1. Moreover, the electric nickel plating approach according to claim 6 is characterized by performing electric nickel plating in the electric nickel plating approach according to claim 1 to 5, performing pulse electrolysis. Moreover, the electric nickel plating approach according to claim 7 is characterized by a rare earth system permanent magnet being a R-Fe-B system permanent magnet in the electric nickel plating approach according to claim 1 to 6.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The electric nickel plating approach of this invention is set to the electric nickel plating approach of a rare earth system permanent magnet. nickel ion and a chlorine ion in a content from which the weight ratio (nickel<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration is set to 0.19-11.4, At least one sort chosen from a succinic acid, a malonic acid, a citric acid, a malic acid, acetic acids, and these salts as a buffer 0.03 mols/l. - 1.0 mol/l, It is characterized by forming nickel plating coat in a magnet front face using the plating liquid which contains a boric acid zero to 15 g/l.

[0007] nickel ion and a chlorine ion are included in nickel plating liquid used in the electric nickel plating approach of this invention so that the weight ratio (nickel<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration may be set to 0.19-11.4. When the weight ratio to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration is smaller than 0.19, a chlorine ion remains on a magnet front face, or there is a possibility that problems, like the internal stress of nickel plating coat formed becomes high too much may arise, and when larger than 11.4, there is a possibility of affecting the

electrical conductivity of nickel plating liquid. What is necessary is just to include 15 g/l - 80 g/l and a chlorine ion for nickel ion 7 g/l-80 g/l for example, in plating liquid, in order to adjust to such a weight ratio. In addition, as a source of supply of nickel ion, there are a nickel sulfate, a nickel chloride, nickel amiosulfonate, nickel bromide, nickel acetate, etc. Moreover, as a source of supply of a chlorine ion, there are others, an aforementioned ammonium chloride, an aforementioned sodium chloride, etc.

[ nickel chloride ]

[0008] At least one sort chosen from a succinic acid, a malonic acid, a citric acid, a malic acid, acetic acids, and these salts as a buffer is included 0.03 mol/l-1.0 mol/l. When there are few contents of these buffers than 0.03 mol/l, there is a possibility that buffer action may not fully be demonstrated, and when [ than 1.0 mol/l ] more, there is a possibility of affecting the long term stability of nickel plating liquid. When forming a direct nickel plating coat in a magnet front face, as for a buffer, it is desirable to make it contain 0.2 mol/l-1.0 mol/l from a viewpoint which controls a permutation deposit of nickel as much as possible. In a buffer, it is desirable in the point of the compactness of nickel plating coat that a citric acid and its salt are formed. In addition, as a salt of a succinic acid, a malonic acid, a citric acid, a malic acid, and an acetic acid, there are sodium salt, potassium salt, ammonium salt, nickel salt, etc.

[0009] nickel plating coat which maintained the outstanding properties, such as throwing power, compactness, an appearance, etc. in which nickel plating coat formed using the plating liquid which contains the boric acid of an amount conventionally also as 15 or less g/l has the content of the boric acid in nickel plating liquid, can be formed by adjusting use and the content of the buffer replaced with the weight ratio of nickel ion concentration contained in nickel plating liquid, and chlorine-ion concentration, and a boric acid as mentioned above.

[0010] From it being important to secure high current efficiency and to form nickel plating coat quickly, when forming a direct nickel plating coat in a rare earth system permanent magnet front face Although it is desirable to include a boric acid within the limits of a maximum of 15 g/l in nickel plating liquid, it sets to the electric nickel plating approach of this invention. especially, when the content of the boric acid in nickel plating liquid is 10 or less g/l That nickel plating coat which has the property which was excellent even when a boric acid was not ultimately included in plating liquid can be formed In the correspondence to the wastewater problem of plating liquid, it is very desirable, and effectiveness is demonstrated when forming nickel plating coat after the 2nd layer for forming a composite-plating coat layer in a magnet front face.

[0011] Moreover, nickel plating coat which controlled the permutation deposit of nickel and was excellent in throwing power can be formed by adjusting the weight ratio to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration of nickel plating liquid for forming a direct nickel plating coat in a rare earth system permanent magnet front face to 0.19-4.0.

[0012] As for pH of nickel plating liquid, adjusting to 4-8 is desirable. The well-known thing according to the component of plating liquid should just be used for pH regulator for nickel carbonate, a sulfuric acid, etc. in order [ moreover, ] to fulfill a detergency, an adhesive property, etc. which are demanded at the time of application to electronic parts in order to form nickel plating coat which has the appearance excellent in nickel plating liquid -- the various kinds like brighteners, such as sodium lauryl sulfate, 2-butene 1, 4-diol, benzenesulfonic acid, propargyl alcohol, and a coumarin, itself -- a well-known organic additive and an inorganic additive may be added. Moreover, a sodium sulfate, an ammonium chloride, etc. may be added as an electric conduction adjuvant.

[0013] As for the solution temperature of the plating bath for performing electric nickel plating, in this invention, it is desirable to adjust to 30 degrees C - 70 degrees C.

[0014] In this invention, it is desirable to perform electric nickel plating, performing pulse electrolysis. By performing electric nickel plating, effectiveness, such as detailed eburation of a metallic crystal and improvement in adhesion of nickel plating coat formed, is acquired, performing pulse electrolysis using nickel plating liquid in this invention. As a pulse electrolytic condition, the conditions which 2msec(s) - 100msec and TON become [ a pulse period ], and 1msec - 95msec and the peak current consistency Ip become [ 1msec - 95msec and TOFF ] 0.2 A/dm<sup>2</sup>-100 A/dm<sup>2</sup> are mentioned.

[0015] The thickness of nickel plating coat formed by the electric nickel plating approach of this

invention When forming only this nickel plating coat in a rare earth system permanent magnet front face, 5 micrometers - 30 micrometers are desirable. When forming this nickel plating coat in the 1st layer for forming a composite-plating coat layer in a magnet front face, 0.2 micrometers - 10 micrometers are desirable, and when forming this nickel plating coat after the 2nd layer, 1 micrometer - 30 micrometers are desirable. When forming this nickel plating coat after the 2nd layer for forming a composite-plating coat layer in a magnet front face, different metal plating coats, such as others and Cu plating coat and Sn plating coat, and Zn plating coat, may be formed in the 1st layer by the well-known forming-membranes method. [coat / nickel plating] Moreover, a different metal plating coat may be formed on nickel plating coat formed by the electric nickel plating approach of this invention, and the coat of the another kind of a chemical conversion coat etc. may be formed.

[0016] The rare earth elements (R) in a R-Fe-B system permanent magnet have at least one sort or a still more desirable thing containing at least one sort in La, Ce, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, and Y among Nd, Pr, Dy, Ho, Tb, and Sm among the rare earth system permanent magnets applied to this invention. Moreover, although it is usually sufficient with one sort in R, it can be practically used for any expedient reason of acquisition of two or more sorts of mixture (a misch metal, didym, etc.). Furthermore, it becomes possible by adding at least one sort in aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, germanium, Sn, Zr, nickel, Si, Zn, Hf, and Ga to attain improvement of the square shape nature of coercive force or a demagnetization curve, improvement of manufacturability, and low-pricing. Moreover, the temperature characteristic can be improved by permuting a part of Fe by Co, without spoiling the magnetic properties of the magnet obtained.

[0017]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to the following publications at all.

[0018] Example 1: Aging treatment was performed at 600 degrees C among argon atmosphere for 2 hours, the sintered compact with the presentation of 15Nd-1Dy-7B-77Fe (atomic %) produced with powder-metallurgy processing was processed into plate-like [with the thickness of 3mm, a width of face / of 12mm /, and a die length of 30mm], and acid-washing defecation of the sintered magnet obtained by performing barrel beveling processing further was carried out with the dilution nitric acid. nickel ion adjusted to various kinds of concentration shown in Table 1 with a nickel sulfate and 6 hydrate, a nickel chloride and 6 hydrate, and the ammonium chloride (a sodium chloride is further used about plating liquid 7) to this magnet, and a chlorine ion, As a buffer, a sodium citrate and 2 hydrate 147 g/l (0.5 mol/l), Sodium-lauryl-sulfate 0.02 g/l, and 2-butene 1 and 4-diol 0.5 g/l are included as boric-acid 8 g/l and an additive. Seven kinds of nickel plating liquid which adjusted pH to 5 by adding basic nickel carbonate was used, and thickness formed in the magnet front face nickel plating coat which is 10 micrometers on electric nickel plating conditions of nickel plate as 50 degrees C of solution temperature of a plating bath, current density 2 A/dm<sup>2</sup>, and an anode plate. The engine performance of formed nickel plating coat is shown in Table 1.

[0019] The compactness of a plating coat and corrosion-resistant promotion evaluation (coloring reaction trial) performed evaluation of the coat soundness in Table 1. It is as follows when the evaluation approach is explained briefly. The plating magnet sample was immersed in the test fluid adjusted to pH2 with potassium ferricyanide 3 g/l, ethanol 100 ml/l, and a hydrochloric acid in ordinary temperature, and it observed for 60 minutes. Since a blue spot occurs when corrosion results in a magnet material or coat defects (pinhole etc.) exist in it When after 30-minute immersion did not have generating of a blue spot, a blue spot occurred in O and 20 - 30 minutes after immersion, a blue spot occurred in O and 10 minutes - 20 minutes after immersion and a blue spot occurred in less than 10 minutes after \*\* and immersion, it was estimated as x.

[0020] Evaluation of the surroundings nature with plating in Table 1 was performed by estimating it as x, when variation was less than \*\*10%, O and variation were \*\*10% - 20% and \*\* and variation exceeded \*\*20% about the variation in the plating coating weight (thickness) by ten-place observation of the flat-surface section of the same plating magnet sample.

[0021]

[Table 1]

	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被覆健全性	めっき付着性	備考
Niめっき液1	15	85	0.18	×	○	比較例
" 2	15	70	0.21	⊕	○	本発明例
" 3	52	20	2.6	⊕	○	本発明例
" 4	60	20	3.0	⊕	○	本発明例
" 5	75	20	3.8	⊕	○	本発明例
" 6	50	6	8.3	⊕	△	本発明例
" 7	75	5	15.0	⊕	×	比較例

[0022] It turned out that nickel plating coat of the property which was excellent even if it reduced the content of a boric acid more sharply than the content of conventional boric-acid \*\* nickel plating liquid by adjusting the weight ratio (nickel2+/Cl-) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration in nickel plating liquid to a predetermined weight ratio so that clearly from Table 1 can be formed (plating liquid 2 - plating liquid 6).

[0023] Example 2: Acid-washing defecation of the sintered magnet obtained by the same approach as an example 1 was carried out with the dilution nitric acid. nickel ion adjusted to various kinds of concentration shown in Table 2 with a nickel sulfate and 6 hydrate, a nickel chloride and 6 hydrate, and the ammonium chloride to this magnet, and a chlorine ion, Sodium-lauryl-sulfate 0.02 g/l, 2-butene 1 and 4-diol 0.5 g/l, and 1, 3, and 6 naphthalene tris RUHON acid sodium 2.0g/l. are included as the buffer adjusted to various kinds of concentration shown in Table 2, boric-acid 8 g/l, and an additive. 11 kinds of nickel plating liquid which adjusted pH to 6 by adding basic nickel carbonate was used, and thickness formed in the magnet front face nickel plating coat which is 10 micrometers on electric nickel plating conditions of nickel plate as 50 degrees C of solution temperature of a plating bath, current density 3 A/dm<sup>2</sup>, and an anode plate. The engine performance of formed nickel plating coat is shown in Table 2.

[0024] Evaluation of the coat soundness in Table 2 was performed like the example 1. The pressure cooker trial performed corrosion resistance evaluation. It is as follows when the evaluation approach is explained briefly. The plating magnet sample was left under the environment of 125 degrees C, 85%RH, and two atmospheric pressures for 200 hours, and when neither rust nor blistering occurred, O, and slight rust and slight blistering occurred and much \*\*, rust, and blistering occurred, it was estimated as x.

[0025]

[Table 2]

	緩衝剤	緩衝剤含有量 g/Lmol/l	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被覆 健全性	耐食性	備考
Niめっき液1	クエン酸ナトリウム・2水和物	8(0.02)	52	15	3.5	×	×	比較例
" 2	"	80(0.2)	52	15	3.5	⊕	○	本発明例
" 3	"	120(0.4)	52	15	3.5	⊕	○	本発明例
" 4	クエン酸アンモニウム	113(0.5)	60	15	4.0	⊕	○	本発明例
" 5	コハク酸ナトリウム・6水和物	40(0.15)	30	20	1.5	○	○	本発明例
" 6	酢酸	6(0.1)	52	20	2.6	○	○	本発明例
" 7	酢酸ニッケル・4水和物	25(0.1)	60	15	4.0	○	○	本発明例
" 8	リンゴ酸	27(0.2)	55	20	2.8	⊕	○	本発明例
" 9	マロン酸	20(0.3)	40	70	0.6	⊕	○	本発明例
" 10	マロン酸ナトリウム +クエン酸アンモニウム	118(0.6) +48(0.2)	55	20	2.8	⊕	○	本発明例
" 11	クエン酸アンモニウム +コハク酸ナトリウム・6水和物	118(0.6) +27(0.1)	55	20	2.8	⊕	○	本発明例

[0026] It turned out that nickel plating coat of the property which was excellent even if it reduced the content of a boric acid more sharply than the content of conventional boric-acid \*\* nickel plating liquid



by adjusting the content of buffers, such as a citric acid replaced with a boric acid, to 0.03 or more mol/l so that clearly from Table 2 can be formed (plating liquid 2 - plating liquid 11).

[0027] Example 3: Acid-washing defecation of the sintered magnet obtained by the same approach as an example 1 was carried out with the dilution nitric acid. To this magnet, nickel plating liquid 4 of an example 1 was used, and nickel plating coat whose thickness is 3 micrometers was formed in the magnet front face on the same electric nickel plating conditions as an example 1. Next, nickel ion adjusted to various kinds of concentration shown in Table 3 with a nickel sulfate and 6 hydrate, a nickel chloride and 6 hydrate, and the ammonium chloride and a chlorine ion, Sodium-lauryl-sulfate 0.02 g/l, and 2-butene 1 and 4-diol 0.5 g/l are included as the buffer and additive which were adjusted to various kinds of concentration shown in Table 3. Five kinds of nickel plating liquid which adjusted pH to 5 by adding basic nickel carbonate was used, and the coat whose thickness is 15 micrometers as a 2nd layer nickel plating coat was formed in the 1st layer nickel plating coat front face on the same electric nickel plating conditions as an example 1. The engine performance of formed nickel plating coat is shown in Table 3.

[0028] Evaluation of the coat soundness in Table 3 was performed like the example 1. Corrosion resistance evaluation was performed like the example 2. Evaluation of plating adhesion is epoxy system resin (SW2214: 120 degrees C after spreading adhesion with the heat-curing mold epoxy system adhesives made from Sumitomo 3M) to a plating magnet sample. After applying heat hardening in 60 minutes and pasting up with a steel fixture, disruptive strength (plating peel strength) is measured in a shear compression test 180 degrees. When bond strength was 400kg/cm<sup>2</sup> or more, O and bond strength were 300kg/cm<sup>2</sup> - 400kg/cm<sup>2</sup> and \*\* and bond strength were less than 300kg/cm<sup>2</sup>, it carried out by estimating it as x.

[0029]

[Table 3]

	緩衝剤	緩衝剤含有量 g/(mol/l)	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被覆 健全性	耐食性	めっき 密着性	備考
めっき液1	リン酸ナトリウム・8水和物	40(0.15)	30	20	1.5	◎	○	○	本発明例
" 2	リンゴ酸	13(0.1)	65	20	3.3	◎	○	○	本発明例
" 3	クエン酸ナトリウム・2水和物	30(0.1)	52	15	3.5	◎	○	○	本発明例
" 4	クエン酸アンモニウム	45(0.2)	60	15	4.0	◎	○	○	本発明例
" 5	"	45(0.2)	70	5	14.0	△	△	○	比較例

[0030] Even if it did not include a boric acid in nickel plating liquid so that clearly from Table 3, it turned out that nickel plating coat of the property excellent in adjusting the weight ratio (nickel<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration in nickel plating liquid to a predetermined weight ratio, and adjusting the content of buffers, such as a citric acid replaced with a boric acid, can be formed (plating liquid 1 - plating liquid 4).

[0031] Example 4: Acid-washing defecation of the sintered magnet obtained by the same approach as an example 1 was carried out with the dilution nitric acid. this magnet -- receiving -- the very thing -- well-known alkaline bath Cu plating was performed, and Cu plating coat whose thickness is 3 micrometers was formed in the magnet front face. Next, nickel ion adjusted to various kinds of concentration shown in Table 4 with a nickel sulfate and 6 hydrate, a nickel chloride and 6 hydrate, and the ammonium chloride and a chlorine ion, Sodium-lauryl-sulfate 0.02 g/l, and 2-butene 1 and 4-diol 0.5 g/l are included as the buffer adjusted to various kinds of concentration shown in Table 4, a 8g [l.] boric acid, and an additive. Five kinds of nickel plating liquid which adjusted pH to 4 by adding basic nickel carbonate was used, and the coat whose thickness is 10 micrometers as a 2nd layer nickel plating coat was formed in the 1st layer Cu plating coat front face on the same electric nickel plating conditions as an example 1. At the end, a nickel sulfate and 6 hydrate 200 g/l, a nickel chloride and 6 hydrate 40 g/l, Ammonium-chloride 10 g/l (the weight ratio to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration is 4.5), Benzenesulfonic acid 1 g/l and propargyl alcohol 0.5 g/l are included as citric-acid 2 ammonium 45 g/l (0.2 mol/l) and an additive. nickel plating liquid which adjusted pH to 4 by adding basic nickel carbonate is used. Thickness formed in the 2nd layer nickel plating coat front face nickel plating coat



which is 2 micrometers as a 3rd layer nickel plating coat on electric nickel plating conditions of nickel plate as 50 degrees C of solution temperature of a plating bath, current density 3 A/dm<sup>2</sup>, and an anode plate. The engine performance of formed nickel plating coat is shown in Table 4. In addition, evaluation of the coat soundness in Table 4 was performed like the example 1. Corrosion resistance evaluation was performed like the example 2.

[0032]

[Table 4]

	緩衝剤	緩衝剤含有量 g/mol/l	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被覆健全性	耐食性	備考
Niめっき液1	クエン酸2アンモニウム	45(0.2)	30	180	0.17	△	△	比較例
# 2	ユバ酸ナトリウム・5水和物	40(0.15)	30	20	1.5	⊕	○	本発明例
# 3	リンゴ酸	13(0.1)	60	20	3.3	⊕	○	本発明例
# 4	クエン酸ナトリウム・2水和物	30(0.1)	52	15	3.5	⊕	○	本発明例
# 5	クエン酸2アンモニウム	45(0.2)	60	15	4.0	⊕	○	本発明例

[0033] It turned out that nickel plating coat of the property excellent in adjusting the weight ratio (nickel<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration in nickel plating liquid to a predetermined weight ratio, and adjusting the content of buffers, such as a citric acid replaced with a boric acid, can be formed so that clearly from Table 4 (plating liquid 2 - plating liquid 5).

[0034] Example 5: Acid-washing defecation of the sintered magnet obtained by the same approach as an example 1 was carried out with the dilution nitric acid. nickel ion adjusted to various kinds of concentration shown in Table 5 with a nickel sulfate and 6 hydrate, a nickel chloride and 6 hydrate, and the ammonium chloride to this magnet, and a chlorine ion, As a buffer, a sodium citrate and 2 hydrate 147 g/l (0.5 mol/l), Sodium-lauryl-sulfate 0.02 g/l, and 2-butene 1 and 4-diol 0.5 g/l are included as boric-acid 8 g/l and an additive. Various kinds of nickel plating liquid which adjusted pH to 5 by adding basic nickel carbonate is used. The basis of the same electric nickel plating conditions as an example 1, Thickness formed in the magnet front face nickel plating coat which is 3 micrometers, performing pulse electrolysis by various kinds of pulse electrolytic conditions (the pulse periods T and TON and TOFF) and peak current consistency Ip=10 A/dm<sup>2</sup>. Next, nickel plating liquid for forming the 3rd layer nickel plating coat of an example 4 was used, and the coat whose thickness is 5 micrometers as a 2nd layer nickel plating coat was formed in the 1st layer nickel plating coat front face on the same electric nickel plating conditions as an example 4. The engine performance of formed nickel plating coat is shown in Table 5. In addition, evaluation of the coat soundness in Table 5 was performed like the example 1. Corrosion resistance evaluation was performed like the example 2. Evaluation of plating adhesion was performed like the example 3.

[0035]

[Table 5]

	パルス周期T msec	T <sub>ON</sub> msec	T <sub>OFF</sub> msec	Niイオン濃度 g/l	Clイオン濃度 g/l	重量比 Ni <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	被覆健全性	耐食性	めっき 密着性	備考
Niめっき液1	10	7	3	50	20	2.5	⊕	○	○	本発明例
# 2	10	5	4	50	20	2.5	⊕	○	○	本発明例
# 3	10	5	5	50	15	3.3	⊕	○	○	本発明例
# 4	20	14	6	50	15	4.0	⊕	○	○	本発明例
# 5	20	14	6	50	5	12.0	△	○	○	比較例

[0036] By performing electric nickel plating showed that electric nickel plating in high current density (short time) could be attained, nickel plating coat which has high corrosion resistance could be formed, and thin-film-izing of the thickness of nickel plating coat, as a result improvement in dimensional accuracy could be aimed at, performing pulse electrolysis so that clearly from Table 5 (plating liquid 1 - plating liquid 4).

[0037]

[Effect of the Invention] By adjusting use and the content of the buffer replaced with the weight ratio of

nickel ion concentration contained in nickel plating liquid, and chlorine ion concentration, and a boric acid according to the electric nickel plating approach of this invention Even if it reduces the content of the boric acid in nickel plating liquid, nickel plating coat which maintained the outstanding properties, such as throwing power, compactness, an appearance, etc. which nickel plating coat formed using nickel plating liquid which contains the boric acid of an amount conventionally has, can be formed. Moreover, nickel plating coat which controlled the permutation deposit of nickel and was excellent in throwing power can be formed.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] nickel ion and a chlorine ion in a content from which the weight ratio (nickel<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>) to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration is set to 0.19-11.4 in the electric nickel plating approach of a rare earth system permanent magnet, At least one sort chosen from a succinic acid, a malonic acid, a citric acid, a malic acid, acetic acids, and these salts as a buffer 0.03 mols/l. - 1.0 mol/l, The electric nickel plating approach characterized by forming nickel plating coat in a magnet front face using the plating liquid which contains 0-15g /of boric acids l.

[Claim 2] The electric nickel plating approach according to claim 1 characterized by said plating liquid containing 15 g/l - 80 g/l and a chlorine ion for nickel ion 7 g/l-80 g/l.

[Claim 3] The electric nickel plating approach according to claim 1 or 2 characterized by said plating liquid containing a boric acid zero to 10 g/l.

[Claim 4] The electric nickel plating approach according to claim 3 characterized by being electric nickel plating for forming nickel plating coat after the 2nd layer for forming a composite-plating coat layer in a magnet front face.

[Claim 5] The electric nickel plating approach according to claim 1 characterized by the weight ratios to the chlorine ion concentration of nickel ion concentration of said plating liquid for forming a direct nickel plating coat in a magnet front face being 0.19-4.0.

[Claim 6] The electric nickel plating approach according to claim 1 to 5 characterized by performing electric nickel plating, performing pulse electrolysis.

[Claim 7] The electric nickel plating approach according to claim 1 to 6 characterized by a rare earth system permanent magnet being a R-Fe-B system permanent magnet.

---

[Translation done.]